

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Г.П. Гайдар<sup>1)</sup>, П.И. Баранский<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт ядерных исследований НАН Украины,

пр. Науки, 47, Киев, 03680, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua

<sup>2)</sup>Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины,

пр. Науки, 45, Киев, 03680, Украина

Обнаружено, что при высокотемпературном отжиге при  $T = 1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и скорости охлаждения  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а также в течение 72 ч и всех исследованных скоростях охлаждения ( $v_{\text{охл}} = 1, 15, 1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в объеме трансмутационно легированных кристаллов n-Si происходит генерация глубоких донорных центров. Установлено, что максимальное значение времени жизни носителей заряда среди всех исследуемых термообработок имеют кристаллы, отжигавшиеся при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 72 ч и охлажденные со скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

### Введение

Метод нейтронного трансмутационного легирования базируется на ядерных преобразованиях изотопов полупроводниковых материалов при увлечении ими медленных (тепловых) нейтронов [1]. Отличие трансмутационного легирования (ТЛ) кремния от других методов состоит в том, что примесь (фосфор) не вводят в Si извне, а она образуется в процессе облучения. В обычных металлургических методах легирования, когда примесь вводится в расплав с последующим ростом кристалла, сложности получения однородного распределения примесей связаны как с неустойчивостью фронта кристаллизации кристаллов, так и с неминуемым градиентом температуры в выращиваемом слитке между его центром и периферией. Эти сложности особенно резко возрастают при увеличении диаметра слитков.

По сравнению с Si, легированным через расплав, ТЛ Si имеет ряд преимуществ: примесь распределяется однородно по сечению и объему слитка; отсутствие микронеоднородностей в распределении примеси; возможность с высокой точностью (1 % и выше) контролировать уровень легирования; возможность точно контролировать содержание примесей тяжелых элементов. Эти преимущества обусловлены равномерным распределением изотопов Si в материале мишени, однородностью нейтронного потока, а также тем, что нейтроны в Si имеют значительную длину пробега.

В работе [2, 3] было показано, что в ТЛ кристаллах n-Si с примесью фосфора (в отличие от кристаллов n-Si, легированных этой же примесью через расплав) наблюдаются некоторые особенности эффекта Холла, связанные с отсутствием полного "истощения" примесных центров в области 77 - 150 K и характерной (для этого случая) зависимостью от деформации энергетического зазора между донорными уровнями и дном зоны.

Представлялось важным выяснить зависимость упомянутых особенностей ТЛ кристаллов от термических обработок, широко применяемых в исследовательской работе с полупроводниками и при создании приборов на их основе.

### Температурные зависимости концентрации носителей заряда в ТЛ n-Si

Сведения о параметрах исходного и термически обработанных образцов в разных режимах (А –  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  ч; Б –  $T = 1200^\circ\text{C}$ ,  $t = 72$  ч), охлаждавшихся после отжига с разными скоростями ( $v_{\text{охл}} = 1, 15$  и  $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ ), приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в отличие от значений подвижности, слабо изменяющейся в результате термообработки образцов, при определенных условиях отжига (и охлаждения) величина  $1/eRc \equiv n_e^*$  (пропорциональная концентрации носителей заряда  $n_e$  в их объеме) изменяется в 2 - 3 раза. На примерах температурных зависимостей величины  $n_e^* = f(10^3/T)$  проанализируем эти изменения.

В опытах с образцами, отжигавшимися в режиме А, установлено, что скорость охлаждения  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  обуславливает гораздо более сильное снижение общей концентрации  $n_e^*$ , измеренной при 77 K, по сравнению с условиями охлаждения при скоростях 1 и  $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а также обеспечивает генерацию в объеме кристаллов глубоких донорных центров, что следует из вида кр. 3 (рис. 1) в области повышенных температур.

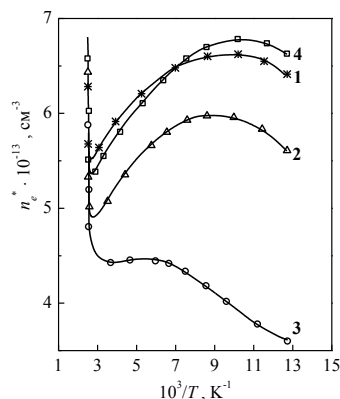
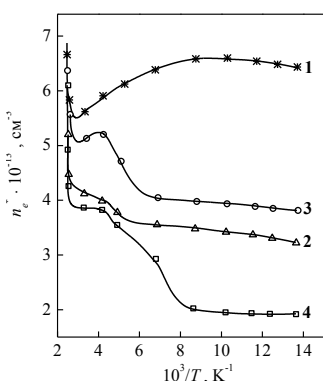
В режиме отжига Б, как видно из рис. 2, общая концентрация  $n_e^*$  в образцах уменьшается (по сравнению с исходной) при всех скоростях охлаждения и, кроме того, во всех трех случаях (кр. 2–4, рис. 2) общее уменьшение  $n_e^*$  сопровождается появлением в объеме кристаллов глубоких донорных центров.

Отметим, что скорость охлаждения  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  в режиме отжига А приводит к максимальным, а в режиме отжига Б – к минимальным изменениям  $n_e^*$  (по сравнению с исходной концентрацией) и в этом смысле в обоих случаях эта скорость охлаждения представляется явно выделенной.

Таким образом, экспериментально установлено, что в объеме ТЛ n-Si, отжигавшегося при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и охлаждавшегося после отжига со скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ , происходит генерация глубоких донорных центров. В образцах, которые проходили отжиг при той же температуре в течение 72 ч, также происходит генерация глубоких донорных центров, однако при всех трех скоростях охлаждения 1, 15 и  $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Таблица 1. Параметры исходного и термически обработанных в разных режимах образцов ТЛ n-Si, охлаждавшихся после отжига с разными скоростями

Условия термообработки и охлаждения			$R_{n77\text{ К}} \cdot 10^{-5},$ $\text{см}^3/\text{С}$	$n_{e77\text{ К}} \cdot 10^{-13},$ $\text{см}^{-3}$	$\mu_{77\text{ К}},$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\rho_{77\text{ К}},$ $\text{Ом}\cdot\text{см}$	Номер кривой на Рис. 1 и 2
Режим отжига	$T_{\text{отж}},$ $t$	$\nu_{\text{охл}},$ °С/мин					
А	1200 °С, 2 ч	1000	0.942	6.63	20480	4.60	4
		15	1.72	3.63	18780	9.16	3
		1	1.10	5.68	20000	5.50	2
Б	1200 °С, 72 ч	1000	3.44	1.82	17260	19.9	4
		15	1.68	3.72	17270	9.72	3
		1	1.89	3.31	20840	9.06	2
Исходный кристалл			0.976	6.40	21400	4.56	1

Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда от обратной температуры в ТЛ n-Si.  $T = 1200$  °С,  $t = 2$  ч; 1 – исходный; 2, 3, 4 –  $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$  °С/мин соответственно.Рис. 2. Зависимость концентрации носителей заряда от обратной температуры в ТЛ n-Si.  $T = 1200$  °С,  $t = 72$  ч; 1 – исходный; 2, 3, 4 –  $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$  °С/мин соответственно.

### Время жизни носителей заряда в ТЛ n-Si

Время жизни носителей заряда  $\tau$  в ТЛ Si – одна из важнейших характеристик материала, определяющая пределы его практической применимости. Исследованы зависимости  $\tau$  от режимов термообработки и охлаждения ТЛ кристаллов Si. Время жизни носителей определялось по эффекту затухания фотопроводимости.

Изучение кинетики фотопроводимости исходных ТЛ и прошедших соответствующую термообработку образцов показало, что во всех случаях, когда в результате отжига в объеме исследуемых образцов появляются глубокие центры (кр. 3, рис. 1 и кр. 2–4, рис. 2), импульс фотоответа содержит два экспоненциальных участка. Первый

из них характеризуется амплитудой  $\delta u$  и сравнительно коротким временем жизни  $\tau_1$ , величина которого в интервале температур  $77 \leq T \leq 400$  К остается практически неизменной. Второй участок характеризуется амплитудой  $\delta u' < \delta u$  и более длинным временем жизни  $\tau_2$  (до  $\sim 37$  мксек), которое остается постоянным в области  $77 \leq T \leq 200$  К, а при дальнейшем повышении  $T$  уменьшается.

Отношение  $\delta u'/\delta u$  зависит от режимов термообработки. Для образцов, отожженных в течение 2 ч с последующим охлаждением со скоростью 15 °С/мин,  $\delta u'/\delta u = 0.07$  при комнатной температуре. Для образцов, которые отжигались в течение 72 ч с последующим охлаждением со скоростями 1000, 15, 1 °С/мин, отношение  $\delta u'/\delta u$  составляло 0.014; 0.14; 0.043 соответственно. Импульс фотоответа для образцов, в которых не обнаружены глубокие центры (кр. 1, 2, 4, рис. 1), состоял из одной экспоненты.

На рис. 3 представлены температурные зависимости времени жизни носителей заряда до (кр. 1) и после (кр. 2–7, 3', 6', 7') отжига. До термообработки наблюдается при  $T < 330$  К естественное уменьшение  $\tau$  с понижением  $T$ . В кристаллах, прошедших высокотемпературную обработку, в ходе зависимостей  $\tau_2 = f(1/T)$  (кр. 3', 6', 7') проявляются качественные отличия от кривой 1: времена жизни не спадают, а возрастают с понижением  $T$ . Не исключено, что такое увеличение  $\tau_2$  связано с проявлением созданных в процессе термообработки центров прилипания носителей и что  $\tau_2$  определяет время жизни основных носителей заряда [4].

Из рис. 3 следует, во-первых, что самые высокие времена  $\tau_2$  после отжигов разной длительности получаются в образцах, которые охлаждались со скоростью 15 °С/мин, т. е. проявляется характерная немонотонность в зависимости времени жизни  $\tau_2$  от скорости охлаждения. И в этом смысле скорость 15 °С/мин также является выделенной. Второе – что более высокие времена  $\tau_2$  оказываются характерными для образцов, подвергавшихся отжигу большой продолжительности, что стандартными представлениями о проникновении рекомбинационно-активных центров с поверхности кристалла в объем (в процессе отжига в течение 72 ч) не объясняется.

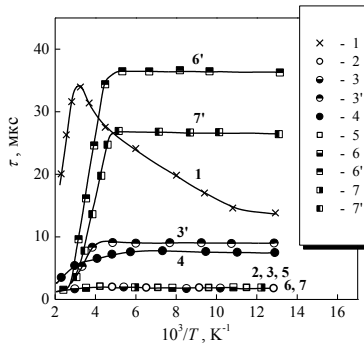


Рис. 3. Температурные зависимости времени жизни носителей заряда в ТЛ n-Si. 1 – исходный кристалл; 2, 3, 3', 4 –  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 2\text{ ч}$ ,  $U_{\text{охл}} = 1000, 15, 1\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ ; 5, 6, 6', 7, 7' –  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 72\text{ ч}$ ,  $U_{\text{охл}} = 1000, 15, 1\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  соответственно. Значки  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$  – для  $\tau_1$ ;  $\odot$ ,  $\odot$ ,  $\blacksquare$  – для  $\tau_2$ . Кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 –  $\tau_1$ ; кривые 3', 6', 7' –  $\tau_2$ .

Полученные результаты можно объяснить с привлечением процессов "внутреннего" геттерирования [5]. В радиационно-легированных кристаллах Si (даже после технологического отжига при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение  $1.5 \div 2\text{ ч}$ ) имеются нарушения кристаллической решетки [3, 6]. Эти нарушения, как и другие структурные дефекты и примесные включения, могут являться эффективными центрами выпадения рекомбинационно-активных центров. Последнее обстоятельство, по-видимому, и приводит (за счет "внутреннего" геттерирования) к значительному снижению концентрации рекомбинационно-активных центров, что, в свою очередь, приводит к возрастанию времени жизни носителей заряда. Эффективность проявления этого механизма с повышением длительности термоотжига должна, естественно, возрастать, что и дает эксперимент.

Таким образом, показано, что самые высокие времена жизни носителей заряда после отжига при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  получаются в образцах, охлаждавшихся со скоростью  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  (среди серий отжига в течение 2 и 72 ч).

### Заключение

Установлено, что при высокотемпературной обработке ТЛ кристаллов Si n-типа при температуре  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч и скорости охлаждения  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ , а также в течение 72 ч и всех исследованных скоростях охлаждения (1, 15 и  $1000\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ ) в их объеме происходит генерация глубоких донорных центров.

Выявлено, что наибольшие значения времени жизни носителей заряда имеют образцы, охлаждавшиеся со скоростью  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  после отжига (при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) длительностью как 2 ч, так и 72 ч. Максимальное значение  $\tau$  среди всех исследуемых термообработок имеют кристаллы, отжигавшиеся при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 72 ч и охлажденные со скоростью  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ .

### Список литературы

1. Ларк-Горовиц К. Бомбардировка полупроводников нуклонами / В кн.: Полупроводниковые материалы / Пер. с англ. Под ред. В. М. Тучкевича. Москва: ИЛ, 1954. С. 62-94.
2. Баранский П.И., Коломоец В.В., Федосов А.В., Шаповалов В.П. Пьезосопротивление обычных и нейтронно-легированных кристаллов кремния // ФТП. 1981. Т. 15. № 5. С. 864-867.
3. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію // Термоелектрика. 2012. № 1. С. 5-12.
4. Глинчук К.Д., Литовченко Н.М., Меркер Р. Влияние термообработки на электрические свойства кремния // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1977. Вып. 25. С. 17-31.
5. Nagasawa K., Matsushita Y. and Kishino S. A new intrinsic gettering technique using microdefects in Czochralski silicon crystal: A new double preannealing technique // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37, № 7. P. 622-624.
6. Баранський П. І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF TRANSMUTATION DOPED SILICON CRYSTALS

G.P. Gaidar<sup>1)</sup>, P.I. Baranskii<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,

47, prospect Nauky, 03680, Kyiv, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

<sup>2)</sup>V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,

45, prospect Nauky, 03680, Kyiv, Ukraine

The experimental data on measuring of temperature dependence of the Hall effect and charge carrier lifetime of transmutation doped n-Si crystals, which subjected to high-temperature annealing at  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  during 2 and 72 h, and cooled from the annealing temperature to the room one with 1, 15,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  rates, were presented. It was found that in the bulk of the transmutation doped n-type silicon crystals the formation of deep donor centers was occurred at such annealing for 2 h and with cooling rate  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ , as well as for 72 h and for all cooling rates. It was established that the samples cooled at the cooling rate  $U_{\text{cl}} = 15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$  both for the series of crystals annealed during 2 h and 72 h have the highest values of charge carrier lifetime  $\tau$  after the high-temperature treatments (at  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). The maximal value of  $\tau$  among of all investigated heat treatments belongs to those crystals, that were annealed at  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  during 72 h and cooled with the rate of  $15\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ .